XLVII. *Siebente Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektricität; von Hrn. M. Faraday.*

(Schluſs.)

G. Ueber die Bestimmtheit und den Bereich der elektro-chemischen Zersetzung.

783) In der dritten Reihe dieser Untersuchungen [1]) habe ich, nachdem ich die Einerleiheit der aus verschiedenen Quellen herstammenden Elektricität bewiesen, und durch Messungen die aufserordentliche Menge der in einem sehr schwachen voltaschen Apparat (371. 376) entwickelten Elektricität dargethan, ein aus Versuchen hergeleitetes Gesetz aufgestellt, welches mir für die Elektricitätslehre überhaupt, und für den Elektrochemie genannten Zweig derselben insbesondere, von der äufsersten Wichtigkeit zu seyn schien. Diefs Gesetz drückte ich so aus: *Die chemische Kraft eines elektrischen Stroms ist direct proportional der absoluten Menge von durchgegangener Elektricität* (377).

784) Im weiteren Verfolg der Untersuchungen habe ich oft Gelegenheit gehabt mich auf dasselbe Gesetz zu zu beziehen, zuweilen unter Umständen, welche kräftige Bestätigungen seiner Wahrheit lieferten (456. 504. 505), und auch die gegenwärtige Reihe liefert viele neue Fälle, in welchen es sich als gültig erweist (704. 722. 726. 732). Jetzt ist meine Absicht, diesen wichtigen Satz näher zu betrachten und einige der Folgerungen, zu welchen er führt, ausführlich zu entwickeln. Damit der Beweis deutlicher und anwendbarer werde, will ich Fälle von Zersetzungen

1) Annalen, Bd. XXIX S. 373.

anführen, welche möglichst wenig zu secundären Resultaten Anlafs geben, und bei Körpern von grofser Einfachheit aber vieler Bestimmtheit in ihrer Natur stattfinden.

785) Zuvörderst betrachte ich das Gesetz als so völlig erwiesen für die Zusammensetzung des *Wassers*, und unter Umständen, die möglicherweise einen Einfluss auf dasselbe hätten ausüben können, dafs ich es für überflüssig halte, hier noch dieserhalb in ein weiteres Detail einzugehen oder gar die Resultate aufzuzählen (732). Ich verweise deshalb auf diejenige Abtheilung dieser Untersuchungen, welche von dem *Volta-Elektrometer* handelt (S. 316 dieses Bandes).

786) Dann betrachte ich das Gesetz auch als erwiesen für die *Salzsäure*, und zwar durch die Versuche und Gründe, welche ich bei dieser Substanz in dem Abschnitt von den primären und secundären Resultaten angeführt habe (758 u. ff.).

787) Ferner betrachte ich das Gesetz auch als erwiesen für die *Jodwasserstoffsäure*, gemäfs den bereits in einer früheren Reihe dieser Untersuchung mitgetheilten Versuchen und Betrachtungen (767. 768).

788) Ohne gerade mit derselben Zuversicht sprechen zu wollen, glaube ich doch aus den beschriebenen und vielen anderen nicht beschriebenen Versuchen mit der Fluorwasserstoff-, Cyanwasserstoff-, Eisencyanwasserstoff- und Schwefelcyanwasserstoffsäure, und aus der grofsen Analogie dieser Körper mit den Wasserstoffsäuren des Chlors, Jods, Broms u. s. w., (770. 771. 772) schliefsen zu dürfen, dafs auch diese Substanzen unter das nämliche Gesetz gehören und die Richtigkeit desselben beweisen.

789) In den vorhergehenden Fällen, mit Ausnahme des ersten, ist das Wasser als unwirksam angesehen; um aber jeden Zweifel, der aus der Gegenwart desselben entspringen könnte, zu vermeiden, suchte ich Substanzen auf, die ganz frei von demselben seyen. Mit Zuhülfeziehung des bereits entwickelten Gesetzes der Leitung

(300 u. ff.) fand ich auch bald viele, unter denen das *Zinnchlorür* zuerst und auf folgende Weise der Zersetzung unterworfen wurde. Ein Platindraht (*piece of platina*), der an einem Ende zu einem Knöpfchen aufgerollt und sorgfältig gewogen worden, wurde in eine Röhre von Bouteillenglas hermetisch eingesiegelt, so dafs der Knopf sich am Boden der Röhre befand (Fig. 13 Taf. III); dann wurde die Röhre an einen Platindraht aufgehängt, damit sie durch eine Weingeistflamme erhitzt werden konnte. Nun brachte ich frisch geschmolzenes Zinnchlorür hinein, in solcher Menge, dafs es, wenn es flofs, die Röhre zur Hälfte füllte. Den Draht der Röhre (*wire of the tube*) verband ich mit einem Volta-Elektrometer (711), das seinerseits mit dem negativen Ende einer voltaschen Batterie in Verbindung stand; und einen Platindraht, der am positiven Ende derselben Batterie befestigt war, tauchte ich in das geschmolzene Chlorür der Röhre; er war so gebogen, dafs er bei etwaigem Zittern der Hand oder des Apparats nicht die negative Elektrode am Boden des Gefäfses berühren konnte. Die ganze Vorrichtung ist in Fig. 14 Taf. III abgebildet.

790) Unter diesen Umständen wurde das Zinnchlorür zersetzt. Das an der positiven Elektrode entwickelte Chlor bildete Zinnchlorid (779), welches in Dämpfen davon ging, und das an der negativen Elektrode ausgeschiedene Zinn verband sich mit dem Platin, eine Legirung bildend, welche bei der Temperatur, der die Röhre ausgesetzt ward, schmolz, und deshalb niemals eine metallische Verbindung ganz durch das zersetzt werdende Chlorür bildete. Nachdem der Versuch so lange fortgesetzt worden, dafs er in dem Volta-Elektrometer eine gehörige Menge Gas gegeben hatte, wurde die Batterie geöffnet, die positive Elektrode entfernt, und die Röhre mit dem übrig gebliebenen Chlorür erkalten gelassen. Als sie kalt war, wurde die Röhre zerbrochen, wo sich dann das Chlorür und das Glas leicht von dem Platin-

draht und dessen Knopf von Legirung ablösen liefs. Der letztere, nach dem Abwaschen gewogen, gab durch seine Gewichtszunahme die Menge des reducirten Zinns.

791) Zur Erläuterung der Anstellungsweise dieses und anderer Versuche, deren Resultate ich anzuführen Gelegenheit nehmen werde, will ich die Einzelheiten eines solchen Versuches angeben. Die negative Elektrode wog anfangs 20 Gran; nach dem Versuch wog sie mit ihrem Knopf von Legirung 23,2 Gran. Das durch den elektrischen Strom an der *Kathode* entwickelte Zinn wog demnach 3,2 Gran. Die Menge des in dem Volta-Elektrometer gesammelten Sauerstoffs und Wasserstoffs war =3,85 Kubikzoll. Da 100 Kubikzoll Wasserstoff und Sauerstoff in dem zur Wasserbildung erforderlichen Verhältnifs etwa 12,92 Gran wiegen, so würden die 3,85 Kubikzoll 0,49742 Gran wiegen, und dieſs wäre demnach das Gewicht des Wassers, welches derselbe elektrische Strom zersetzte, der im Stande war so viel Zinnchlorür, als 3,2 Gran metallischen Zinns liefert, zu zersetzen. Nun ist 0,49742 : 3,2 :: 9 (das Aequivalent des Wassers) 57,9, welche letztere Zahl demnach das Gewicht des Zinns seyn würde, wenn der Versuch fehlerfrei angestellt, und die elektro-chemische Zersetzung *in diesem Fall auch bestimmt* wäre. In einigen chemischen Werken wird das Aequivalent zu 58 angegeben, in andern zu 57,9. Beide kommen dem obigen Resultat so nahe, und der Versuch selbst ist so geringen Ursachen zur Veränderung unterworfen (wie z. B. die aus der Absorption des Gases im Volta-Elektrometer (716) u. s. w.), dafs die Zahlen wenig Zweifel übrig lassen hinsichtlich der Anwendbarkeit des *Gesetzes der festen Action* in diesen und allen ähnlichen Fällen von elektro-chemischer Zersetzung.

792) Nicht oft habe ich in den Zahlen eine solche Uebereinstimmung erhalten wie in dem eben angeführten Fall. Bei vier Versuchen schwankten die im Volta-Elektrometer entwickelten Gasmengen von 2,95 bis 10,29 Ku-

bikzoll. Das Mittel aus diesen vier Versuchen gab 58,53 für das elektro-chemische Aequivalent des Zinns.

793) Das nach dem Versuche übrig gebliebene Chlorzinn war reines Chlorür, und Keiner wird nur einen Augenblick zweifeln, dafs an der *Anode* das Aequivalent Chlor entbunden ward, da sich als secundäres Resultat Zinnchlorid bildete und davon ging.

794) Auf eine ähnliche Weise wurde mit *Bleichlorid* experimentirt, aufser dafs die positive Elektrode von anderer Substanz genommen wurde. Denn da das an der *Anode* entbundene Chlor kein höheres Bleichlorid bildet, sondern auf das Platin wirkt, so würde es, falls man Platin anwendete, eine Lösung von dem Chloride dieses Metalls in dem Bleichlorid erzeugen, und dem gemäfs eine Portion Platin zu der *Kathode* überführen, wodurch das Resultat fehlerhaft werden würde. Ich suchte deshalb nach, und fand in dem Graphit eine Substanz, die mit Sicherheit als positive Elektrode in solchen Körpern, wie Chloride, Jodide u. s. w., angewandt werden kann. Chlor und Jod wirken nicht auf den Graphit, sondern werden isolirt entwickelt. Unter jenen Umständen hat auch der Graphit keine Wirkung auf geschmolzenes Chlorid oder Jodid, in das er getaucht wird. Selbst wenn durch die Hitze oder die mechanische Wirkung des entwickelten Gases einige Flitterchen Graphit abgelöst werden sollten, können sie dem Chlorid nicht schaden.

795) Das Mittel aus 3 Versuchen gab die Zahl 100,85 als das Aequivalent des Bleis. Das chemische Aequivalent ist 103,5. Den Fehler meines Versuchs schreibe ich der theilweisen Lösung des Gases in dem Volta-Elektrometer (716) zu; allein die Resultate lassen für mich keinen Zweifel übrig, dafs Blei und Chlor in diesem Falle durch die Wirkung einer gegebenen Menge Elektricität (814) in fest *bestimmter Menge* entwickelt worden sind.

796) *Antimonchlorid.* Es war bei der Bemühung,

das elektro-chemische Aequivalent des Antimons aus dessen Chlorid herzuleiten, dafs ich in einem früheren Theil dieser Untersuchungen auf die Anwesenheit von Wasser in dieser Verbindung schlofs (690. 693 ff.).

797) Ich bemühte mich mit *Bleioxyd* zu experimentiren, welches durch Schmelzen und Glühen des salpetersauren Salzes in einem Platintiegel erhalten worden war, stiefs aber dabei auf grofse Schwierigkeiten, wegen der zur vollkommenen Schmelzung erforderlichen Temperatur, und wegen der grofsen Lösekraft (*fluxing qualities*) dieses Oxyds. Röhren von grünem Glase zeigten sich wiederholentlich als untauglich. Zuletzt schmolz ich das Oxyd in einem kleinen Porcellantiegel, der im Kohlenfeuer stark erhitzt wurde; und da es wesentlich war, dafs das Blei an der *Kathode* unterhalb der Oberfläche ausgeschieden wurde, ward die negative Elektrode bekleidet mit einer Röhre von grünem Glase, so an dieselbe angeschmolzen, dafs nur der Knopf des Platins am unteren Ende (Fig. 15 Taf. III) entblöfst blieb, damit dieser unter die Oberfläche gebracht, und dadurch alle Luft oder deren Sauerstoff von dem daselbst reducirten Blei ausgeschlossen werden konnte. Als positive Elektrode wurde ein Platindraht angewandt, da derselbe von dem an ihm entwickelten Sauerstoff nicht angegriffen werden konnte. Die ganze Vorrichtung zeigt Fig. 16 Taf. III.

798) Bei solch einem Versuche fand sich das Aequivalent für das Blei = 93,17. Dieſs war sehr viel zu klein, vermuthlich, weil die positive und die negative Elektrode einander in dem Bleioxyde zu nahe standen, wodurch der von dem Sauerstoff an der *Anode* gebildete Schaum hin und wieder leicht das an der *Kathode* reducirte Blei berühren und wieder oxydiren konnte. Als ich mich bemühte, diese Fehlerquelle durch Anwendung einer gröfseren Menge Bleioxyd zu beseitigen, so veranlafste die stärkere Hitze, die nöthig war, um dieselbe in Flufs zu erhalten, eine schnellere Wirkung auf den Tiegel; der-

selbe wurde bald durchgefressen und damit der Versuch unterbrochen.

799) Bei einem Versuche dieser Art gebrauchte ich borsaures Blei (408. 673). Unter dem Einfluß des elektrischen Stroms wurde dabei an der *Anode* Blei und an der *Kathode* Sauerstoff abgeschieden; und da die Borsäure bei der Operation weder direct (408) noch zufällig zersetzt wird, vermuthete ich, daß das Resultat von dem Bleioxyd herrührte. Das borsaure Bleioxyd ist kein so heftiges Flußmittel als das Bleioxyd; allein es erfordert zu seiner vollen Schmelzung eine höhere Temperatur; und wenn es nicht sehr heiß ist, bleiben die Sauerstoffblasen an der positiven Elektrode hängen, und verzögern den Durchgang der Elektricität. Das Aequivalent für das Blei ergab sich zu 101,29, so nahe an 103,5, daß die Wirkung des Stroms offenbar eine bestimmte war.

800) *Wismuthoxyd.* — Diese Substanz erforderte, fand ich, eine zu hohe Temperatur, und wirkte als Flußmittel zu kräftig, als daß ich mit demselben bei der geringen Muße und Sorgfalt, die darauf verwendet werden konnte, einen Versuch hätte anstellen können.

801) Nun wurde das gewöhnliche *Antimonoxyd*, bestehend aus einem Proportional Metall und anderthalb Proportionalen Sauerstoff dem elektrischen Strome unterworfen, in einer grünen Glasröhre (789), die in Platinblech eingehüllt und im Kohlenfeuer erhitzt worden. Die Zersetzung begann, und ging anfänglich ganz gut, scheinbar in Uebereinstimmung mit dem allgemeinen Gesetze (679. 697) zeigend, daß dieses Oxyd eine Verbindung von solchen Elementen und in solchem Verhältnisse sey, die unter die Herrschaft des elektrischen Stroms gebracht werden könne. Dieser Erfolg kann, wie ich bereits wahrscheinlich zu machen suchte, herrühren von der Anwesenheit des wahren Oxyds, bestehend aus gleich viel Proportionalen seiner Bestandtheile (693. 696). Die Wirkung verminderte sich aber bald und hörte endlich ganz

auf, weil sich an der positiven Elektrode ein höheres Antimonoxyd bildete. Diese Verbindung, wahrscheinlich Antimonsäure (*peroxide*), war unschmelzbar und in Antimonoxyd unlöslich; sie bildete deshalb eine krystallinische Kruste um die positive Elektrode, isolirte dieselbe und verwehrte dadurch der Elektricität den Durchgang. Ob sie, wenn sie schmelzbar und löslich gewesen wäre, zersetzt worden seyn würde, ist zweifelhaft, da sie von der erforderlichen Zusammensetzung abweicht (697). Sie war ein sehr natürliches secundäres Product an der positiven Elektrode (779). Beim Oeffnen der Röhre ergab sich, dafs an der negativen Elektrode ein wenig Antimon abgeschieden worden war, allein in zu kleiner Menge, als dafs ein quantitatives Resultat hätte damit erlangt werden können.

602) *Bleijodid.* — Mit dieser Substanz kann man in Röhren über einer Weingeistflamme experimentiren (769); allein ich erhielt keine guten Resultate mit ihr, ich mochte positive Elektrode von Platin oder Graphit anwenden. Bei zwei Versuchen ergaben sich mir für das Blei-Aequivalent die Zahlen 75,46 und 73,45 statt 103,5. Dieſs leitete ich davon ab, dafs sich an der positiven Elektrode Hyperjodid bildete, sich in dem flüssigen Jodid löste, dadurch mit dem an der negativen Elektrode abgeschiedenen Blei in Berührung kam, dasselbe auflöste und dadurch seinerseits wiederum zum einfachen Jodid wurde. Solch ein Hyperjodid giebt es; sehr selten kann ein durch Fällung dargestelltes und wohl gewaschenes Jodid geschmolzen werden, ohne dafs sich nicht, aus anwesendem Hyperjodid, Jod entwickelte. Selbst durch bloſses Zusammenreiben vom Jodid mit Jod bildet sich eine Portion Hyperjodid. Und wiewohl dieſs zersetzt wird, wenn man es schmilzt und einige Minuten lang dunkelroth glüht, so ist damit doch nicht ganz die Möglichkeit ausgeschlossen, dafs ein Wenig von dem, welches sich im groſsen Ueberschuſs von Jod an der

Anode gebildet hatte, durch rasche Ströme in der Flüssigkeit bis an die Kathode geführt wurde.

803) Diese Ansicht von den Resultaten wurde durch einen dritten Versuch verstärkt, bei welchem der Abstand zwischen den Elektroden bis zu einem Drittelzoll vergrößert wurde. Denn nun waren die störenden Wirkungen sehr verringert, und die Zahl für das Blei ergab sich =89,04. Völlig bestätigt wurde dieß durch die Resultate, welche in den sogleich zu beschreibenden Fällen (818) von Ueberführung erhalten wurden.

Die Versuche mit Bleijodid bieten daher keine Ausnahme von dem in Rede stehenden *allgemeinen Gesetze* dar, sondern können, nach allgemeinen Betrachtungen, als in dasselbe eingeschlossen betrachtet werden.

804) *Zinnchlorür.* — Geschmolzen leitet es den elektrischen Strom und wird von demselben zersetzt; an der *Anode* scheidet sich Zinn aus, und an der *Kathode*, als secundäres Resultat, Zinnchlorid (779. 790). Die zu seiner Schmelzung erforderliche Temperatur ist zu hoch, als daß es Producte liefern konnte, die zur Wägung geschickt gewesen wären.

805) Nun wurde *Jodkalium* in einer Röhre (Taf. III Fig. 13) der elektrolytischen Action ausgesetzt (789). Die negative Elektrode bestand aus einem Bleikügelchen; mittelst dieses hoffte ich das Kalium zurückzuhalten, und Resultate zu bekommen, die gewägt und mit den Angaben des Volta-Elektrometer verglichen werden könnten. Allein die aus der erforderlichen hohen Temperatur entspringenden Schwierigkeiten, die Wirkung auf das Glas, die durch das anwesende Blei veranlaßte Schmelzbarkeit des Platins und andere Umstände hinderten mich dergleichen Resultate zu bekommen. Wie in den früheren Fällen wurde das Jodid zersetzt, unter Abscheidung von Jod an der *Anode* und von Kalium an der *Kathode*.

806) Bei einigen dieser Versuche wurden mehre Substanzen neben einander angebracht und gleichzeitig

durch einen nämlichen elektrischen Strom zersetzt. So liefs ich den Strom gleichzeitig auf Zinnchlorür, Bleichlorid und Wasser einwirken. Es ist überflüssig zu sagen, dafs die Resultate vergleichbar waren, dafs Zinn, Blei, Chlor, Sauerstoff und Wasserstoff in fester und den elektro-chemischen Aequivalenten entsprechender Menge entwickelt wurden.

807) Wenden wir uns nun zu einer andern Art von Erweise der *festen chemischen Action der Elektricität*. Gäbe es irgend einen Umstand von Einfluss auf die Menge der bei elektrolytischer Action entwickelten Substanzen, so sollte man denken, würde er eintreten, wenn Elektrode von verschiedenen Substanzen, begabt mit sehr ungleicher chemischer Verwandtschaft zu den entwickelten Körpern, angewandt würden. Platin hat in verdünnter Schwefelsäure kein Vermögen sich mit dem Sauerstoff an der Anode zu verbinden, wiewohl der letztere im Entstehungszustande an ihr entwickelt wird. Kupfer andererseits verbindet sich sogleich mit dem Sauerstoff, so wie es mittelst des Wasserstoffs durch den elektrischen Strom in Freiheit gesetzt wird. Und Zink ist nicht allein im Stande sich mit Sauerstoff zu verbinden, sondern vermag auch denselben, ohne Hülfe der Elektricität, geradezu aus dem Wasser abzuscheiden, unter gleichzeitiger Entwicklung von Wasserstoffgasblasen. Und doch, als diese drei Substanzen nach einander in drei ähnlichen Portionen derselben Schwefelsäure von 1,336 spec. Gew. als Elektroden gebraucht wurden, ward durch den elektrischen Strom genau dieselbe Menge Wasser zersetzt, und genau dieselbe Menge Wasserstoff an den Kathoden in den drei Lösungen in Freiheit gesetzt.

808) Der Versuch ward so angestellt. Portionen von jener verdünnten Schwefelsäure wurden in drei Schalen gegossen, und drei Volta-Elektrometer von der Form Fig. 5 und 7 Taf. III mit derselben Säure gefüllt und in den Schalen umgekehrt, in jeder eins (707). Ein mit

dem positiven Ende einer voltaschen Batterie verbundener Zinkstreif wurde in die erste Schale getaucht, hier die positive Elektrode bildend, und der Wasserstoff, der sich durch directe Einwirkung der Säure reichlich an ihr entwickelte, entweichen gelassen. Ein Kupferstreif, welcher in die Säure der zweiten Schale tauchte, wurde mit der negativen Elektrode der *ersten* Schale verbunden und ein Platinstreif, welcher in die Säure der dritten Schale tauchte, wurde verbunden mit der negativen Elektrode der *zweiten* Schale. Die negative Elektrode der dritten Schale wurde mit einem Volta-Elektrometer verbunden (711) und dieses wiederum mit dem negativen Ende der voltaschen Batterie.

809) Gleich nach dem Schlusse der Kette begann die *elektro-chemische Action* in allen Gefäfsen. Der Wasserstoff stieg in anscheinend unverminderter Menge von der positiven Zink-Elektrode in der ersten Schale auf. An der positiven Kupfer-Elektrode in der zweiten Schale entwickelte sich kein Sauerstoff, wohl aber ward hier schwefelsaures Kupferoxyd gebildet. An der positiven Platin-Elektrode in der dritten Schale entwickelte sich dagegen reines Sauerstoffgas, ohne dafs sie angegriffen wurde. In *allen* Schalen aber war die Menge des an den *negativen* Platin-Elektroden entwickelten Wasserstoffs *gleich* und eben so grofs als das im Volta-Elektrometer entwickelte Wasserstoffvolum, dadurch zeigend, dafs der Strom in allen Gefäfsen eine gleiche Menge Wasser zersetzt hatte. Bei diesem Versuch hatte sich demnach die *chemische Action der Elektricität als vollkommen bestimmt* erwiesen.

810) Ein ähnlicher Versuch wurde mit einer durch ein gleiches Volum Wasser verdünnten Salzsäure angestellt. Die drei positiven Elektrode waren von Zink, Silber und Platin. Der erste vermag *ohne* Hülfe des Stromes Chlor abzuscheiden und sich mit demselben zu verbinden; die zweite kann sich mit dem Chlor nur

nach dessen Abscheidung durch den elektrischen Strom verbinden; und die dritte ist fast ganz unfähig zu einer Verbindung mit demselben. Die drei negativen Elektroden waren wie zuvor Platinstreifen, befestigt in Glasröhren. Bei diesem Versuche, wie bei dem vorhergehenden, war die an den *Kathoden* entwickelte Wasserstoffmenge gleich bei allen, und eben so grofs als die des im Volta-Elektrometer entwickelten Wasserstoffs. Ich habe bereits meine Gründe angeführt, die mich glauben lassen, dafs es die Salzsäure sey, welche direct durch die Elektricität zersetzt wird (764); und die Resultate beweisen, dafs die so zersetzten Mengen *vollkommen bestimmt* sind und proportional der durchgegangenen Elektricitätsmenge.

811) Bei diesem Versuch verzögerte das in der zweiten Schale gebildete Chlorsilber den Durchgang des elektrischen Stroms, vermöge des zuvor beschriebenen Leitungs-Gesetzes (394), so dafs es während des Versuchs vier bis fünf Mal abgewaschen werden mufste. Doch dadurch entstand kein Unterschied zwischen dem Resultate dieses Gefäfses und den der andern.

812) Nun wurde Holzkohle sowohl in Schwefel- als in Salzsäure als positive Elektrode gebraucht (808. 810); allein ohne dafs sich dadurch die Resultate veränderten. Eine positive Zink-Elektrode, in schwefelsaurem Natron oder einer Lösung von Kochsalz angewandt, gab eben so constante Resultate.

813) Versuche ähnlicher Art wurden nun mit Körpern in ganz verschiedenem Zustande angestellt, z. B. mit *geschmolzenen* Chloriden und Jodiden. Bereits beschrieb ich einen Versuch mit geschmolzenem Chlorsilber, wobei die Elektroden von metallischem Silber waren, die negative durch das sich ansetzende Metall dicker und länger, die positive aber angefressen und aufgelöst wurde (541). Dieser Versuch wurde wiederholt, zu dem Ende zwei gewogene Stücke Silber als Elektrode angewandt, und ein Volta-Elektrometer mit in die Kette eingeschlossen. Grofse Sorgfalt wurde darauf verwandt, die nega-

tive Elektrode so regelmäfsig und stetig herauszuziehen, dafs die Krystalle des reducirten Silbers niemals eine *metallische* Communication unter der Oberfläche des geschmolzenen Chlorids herstellten. Nach Beendigung des Versuchs wurde die positive Elektrode abermals gewogen und ihr Verlust bestimmt. Das von der negativen Elektrode in successiven Portionen abgenommene Gemeng von Chlorsilber und Metall wurde zur Bestimmung des Chlorids mit Ammoniakflüssigkeit digerirt und das zurückbleibende metallische Silber gewägt. Diefs war das an der *Kathode* Reducirte; es betrug genau so viel wie das an der *Anode* Gelöste; und jede Portion war so nahe wie möglich gleich dem Aequivalent des im Volta-Elektrometer zersetzten Wassers.

814) Die Unschmelzbarkeit des Silbers in der angewandten Temperatur, so wie die Länge und Verästelung seiner Krystalle machen die Anstellung des eben beschriebenen Versuches schwierig und dessen Resultate unsicher. Ich arbeitete daher mit Chlorblei, und brauchte dabei eine grüne Glasröhre, gestaltet wie Fig. 17 Taf. III. In den Boden einer kleinen Röhre wurde, wie zuvor beschrieben (789), ein gewogener Platindraht eingeschmolzen, dann die Röhre, etwa einen halben Zoll von ihrem geschlossenen Ende entfernt, unter einem Winkel gebogen, und endlich der Theil zwischen dem Knie und dem Ende, nachdem er weich gemacht worden, etwas in die Höhe gezogen, um eine Brücke oder vielmehr eine Scheidewand zu bilden, für zwei kleine Vertiefungen oder Mulden *a*, *b*, in der Röhre, wie Figur es zeigt [1]). Diese Vorrichtung wurde, wie früher, damit eine Weingeistflamme darunter gestellt werden konnte, an einem Platindraht aufgehängt, und zwar so geneigt, dafs während der Schmelzung des Bleichlorids alle Luft entweichen konnte. Die positive Elektrode bestand aus einem Pla-

1) Leider steht darin der Buchstabe *a* nicht an der rechten Stelle; er mufs an dem Knie der Röhre stehen, wo die erste Vertiefung oder Erweiterung ist. *P.*

tindraht, aufgerollt an einem Ende zu einem Knopf, an den etwa 20 Gran metallischen Bleis angeschmolzen waren, und übrigens eingeschlossen in eine kleine enge Glasröhre, die späterhin zerbrochen wurde. So vorgerichtet, wurde der Draht mit seinem Knopf gewogen und das Gewicht aufgezeichnet.

815) Jetzt wurde Chlorblei in die Röhre gebracht und sorgfältig gewogen, auch dann die verbleite Elektrode eingeführt, worauf das Metall an ihrem Ende baldig schmolz. In diesem Zustande der Dinge wurde die Röhre bis *c* mit geschmolzenem Bleichlorid gefüllt, das Ende der in die Mulde *b* eingeschmolzenen Elektrode negativ gemacht, und die in die Mulde *a* getauchte Elektrode von geschmolzenem Blei, durch Verknüpfung mit dem Leitdraht einer voltaschen Säule positiv gemacht. Auch wurde ein Volta-Elektrometer in die Kette eingeschaltet.

816) Sogleich nach geschlossener Verknüpfung mit der voltaschen Batterie ging der Strom durch und die Zersetzung vor sich. An der positiven Elektrode entwickelte sich kein Chlor; allein, da das geschmolzene Chlorid durchsichtig war, konnte man bemerken, dafs sich bei *b* allmälig ein Knopf von Legirung bildete und vergröfserte, während bei *a* das Blei nach und nach abnahm. Nach einiger Zeit wurde der Versuch unterbrochen, die Röhre erkalten gelassen und dann zerbrochen. Die Drähte mit ihren Knöpfen wurden gesäubert und gewogen, und ihre Gewichtsveränderungen mit den Angaben des *Volta-Elektrometers* verglichen.

817) Bei diesem Versuche hatte die positive Elektrode gerade eben so viel Blei verloren als die negative gewonnen (795), und der Verlust oder Gewinn entsprach sehr nahe dem Aequivalent des im Volta-Elektrometer zersetzten Wassers, gab nämlich für das Blei die Zahl 101,5. Es ist also in diesem Beispiele klar, dafs es keine Veränderung in der festen Action des elektrischen Stroms hervorbringt, man mag während des Ver-

suchs eine *starke Affinität* oder *gar keine* für die an der *Anode* abgeschiedene Substanz wirksam seyn lassen (807).

818) Ein ähnlicher Versuch wurde nun mit Bleijodid angestellt, und auf diese Weise alle aus der Bildung von Hyperjodid entspringende Störung vermieden (803). Während der ganzen Action entwickelte sich kein Jod, und zuletzt war der Bleiverlust an der *Anode* eben so grofs als der Bleigewinn an der *Kathode*, oder entsprach, durch Vergleichung mit dem Resultat in dem Volta-Elektrometer, der Zahl = 103,5.

819) Nun wurde Zinnchlorür auf dieselbe Weise dem elektrischen Strom unterworfen, natürlich unter Anwendung einer positiven Elektrode von Zinn. Es bildete sich kein Zinnchlorid (779. 790). Bei Untersuchung der beiden Elektrode hatte die positive genau so viel verloren als die negative gewonnen; und durch Vergleich mit dem Volta-Elektrometer fand sich für das Zinn die Zahl 59.

820) Bei diesen und ähnlichen Versuchen ist es sehr nothwendig das Innere der Knöpfe von Legirung an den Enden der Leitdrähte zu untersuchen, denn zuweilen sind sie, besonders die positiv gewesenen, voller Höhlen, Portionen von dem angewandten Chlorid oder Jodid einschliefsend, welche entfernt werden müssen, ehe man das Gewicht ermittelt. Häufiger ist dies der Fall beim Blei als beim Zinn.

821) Alle diese Thatsachen, glaube ich, beweisen auf's Uebereinstimmendste und Unwiderleglichste die Wahrheit des wichtigen Satzes, welchen ich zu Anfange aussprach, nämlich: *dafs die chemische Kraft eines elektrischen Stroms direct der absoluten Menge von durchgegangener Elektricität proportional sey* (377. 783). Sie beweisen ferner, dafs dieser Satz nicht blofs für eine Substanz, z. B. Wasser, richtig ist, sondern überhaupt für alle elektrolytische Substanzen, so wie überdiefs, dafs

die mit irgend *einer* Substanz erhaltenen Resultate nicht blofs unter einander stimmen, sondern auch mit denen von *andern Substanzen*, so dafs sich alles zusammen combinirt zu *einer Reihe fest bestimmter* elektro-chemischer Actionen (505). Ich will hiemit nicht sagen, dafs es keine Ausnahmen gebe; vielleicht giebt es deren, besonders unter den durch schwache Verwandtschaft zusammengehaltenen Substanzen; allein ich glaube nicht, dafs irgend eine den aufgestellten Satz ernstlich erschüttern werde. Wenn in der wohl erwogenen, wohl untersuchten, und ich kann sicher sagen, wohl festgestellten Lehre von der Bestimmtheit der gewöhnlichen chemischen Verwandtschaft solche Ausnahmen vorkommen, wie es wirklich häufig der Fall ist, ohne dafs sie unser Zutrauen zu dieser Lehre im Allgemeinen schwächen, so mufs man auch billig urtheilen, wenn sich hier, an der Eröffnung einer neuen Ansicht von der elektro-chemischen Action, Ausnahmen zeigen sollten, mufs sie nicht Denen, die mit der Vervollkommnung dieser Ansicht beschäftigt sind, als Hemmnisse entgegenstellen, sondern für eine Weile bei Seite legen, in der Hoffnung, dafs sie zuletzt eine vollständige und befriedigende Erklärung finden werden.

---

822) Die eben aus einander gesetzte, und, wie ich glaube, festgestellte Lehre von *bestimmter chemischer Action* führt zu einigen neuen Ansichten in Betreff der Beziehungen und Klassificationen der Körper, welche dieser Action unterworfen oder mit ihr verknüpft sind. Einige derselben will ich nun betrachten.

823) Zuerst können zusammengesetzte Körper in zwei grofse Klassen getheilt werden, nämlich in die durch den elektrischen Strom zersetzbaren und durch ihn nicht zersetzbaren. Von den letzteren sind einige Leiter, andere